

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-115685

(43)Date of publication of application : 08.05.1989

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 62-274332

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 29.10.1987

(72)Inventor : HIROTA KUSATO
OBAYASHI GENTARO
NAKANISHI TOSHIHARU

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical recording medium low in toxicity of a recording layer, requiring low power for recording and capable of high-speed deletion of a record, specifying the composition of the recording layer of an optical recording medium comprising the recording layer on a substrate and capable of recording, reproduction and deletion of information by irradiating the recording layer with light.

CONSTITUTION: The composition of a recording layer is in the range of the formula $(SbX Te_{100-X})_{100-Y}(Te_{50}Ge_{50})_Y$, in an optical recording medium comprising the recording layer on a substrate and capable of recording, reproduction and deletion of information by irradiating the recording layer with light. In the formula, X is a number satisfying $75 > X > 70$, Y is a number satisfying $25 \geq Y \geq 1$, the numbers X, 100-X, 50 and 50 inside the parentheses are atomic ratios of the constituents Sb, Te, Te and Ge inside the parentheses, and the numbers 100-Y and Y outside the parentheses are respectively the total atom% of Te and Sb [namely, the contents of the parenthetical expression $(SbX Te_{100-X})$] and the total atom% of the contents of the parenthetical expression $(Te_{50}Ge_{50})$. The optical recording medium requires low power for recording, is capable of high-speed deletion of a record, is high in thermal stability of recorded marks, and has excellent resistant to moist heat.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

訂正有り

④ 日本国特許庁 (JP) ⑤ 特許出願公開
 ⑥ 公開特許公報 (A) 平1-115685
 ⑦ Int.Cl.⁴ 部別番号 ⑧ 公開 平成1年(1989)5月8日
 B 41 M 5/26 X-7255-2H

⑨ 発明の名称 光記録媒体
 ⑩ 特 願 昭62-274332
 ⑪ 出 願 昭62(1987)10月29日
 ⑫ 発 明 者 廣 田 草 人 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
 ⑬ 発 明 者 大 林 元 太 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
 ⑭ 発 明 者 中 西 俊 晴 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
 ⑮ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

1. 発明の名称 光記録媒体
 (産業上の利用分野)
 本発明は、光によって情報を記録、再生および消去可能な光ディスク、光カードなどの書き換え可能な光記録媒体に関する。

(従来の技術)
 従来、非晶質状態と結晶状態あるいは、結晶の成長、非晶質化の光学的変化を利用して情報の記録、再生および消去可能な光記録媒体において、上記記録媒体の組成が、下記の一形式で表わされる範囲にあることを特徴とする光記録媒体。

(Sb_xTe_{100-x})_{100-y}(Te₅₀Ge₅₀)_y
 ここでXは、75>X>70、
 Yは、25≥Y≥1、
 括弧内のX、100-X、50および50は、それぞれ、括弧内の成分であるアンチモン(Sb)、テルル(Te)、ゲルマニウム(Ge)の原子数を示す。また、括弧外ニウム(Ge)の原子数を示す。また、括弧内の100-YとYは、それぞれ、TeとSbの原子数の合計(すなわち、括弧内の(Sb_xTe_{100-x})_{100-y})と、テルルとゲルマニウムの合計(すなわち、括弧内の(Sb_xTe_{100-x})_{100-y}(Te₅₀Ge₅₀)_y)の合計の原子数を示す。

3. 発明の詳細な説明

特開平 1-115685(2)
 一、サで記録可能な実用的記録媒体を確立させることができない実用性に乏しかった。またTe₈₀Sb₂₀Se₁₀を記録媒体としたもの、およびSb₂S₂Se₁₀の組成のSb-Se合金を記録媒体とするもの、In-Sb化合物半導体に10%程度の少量のTeを添加し記録媒体としたもの、Te-Sb₂Se₂合金を記録媒体としたものなどは、融解性の点では、比較的良好であるが、以下の問題があった。

すなわち、Te₈₀Sb₂₀Se₁₀などのTe-Sb-Se合金では、レーザービームによる記録消去に20μsec程度の時間を要し、消去速度が遅く実用性に欠けていた。一方、Sb₂S₂Se₁₀の組成のSb-Se合金を記録媒体とするものは、消去を繰り返すとノイズが急激に増加し記録信号の品位が低下する問題があった。さらにIn-Sb化合物半導体に少量のTeを添加し記録媒体としたものでは、非晶化に要する記録レーザーパワーが大きくなり、また、記録時の反材料変化が小さく実用的ではなかった。さらに、この組成の記録媒体は、一旦結晶化した後は非晶化することが難しく、記録に要するパワーが低く、かつ記録の高速消去が可能な、信頼性の高い光記録媒体を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)
 かかる本発明の目的は、基板上に記録媒体を備え、該記録媒体に光を照射することによって、情報の記録、再生および消去が可能である光記録媒体において、上記記録媒体の組成が、下記の一形式で表わされる範囲にあることを特徴とする光記録媒体より達成される。

(Sb_xTe_{100-x})_{100-y}(Te₅₀Ge₅₀)_y
 ここでXは、75>X>70、
 Yは、25≥Y≥1、
 括弧内のX、100-X、50および50は、それぞれ、括弧内の成分であるアンチモン(Sb)、テルル(Te)、ゲルマニウム(Ge)の原子数を示す。また、括弧外ニウム(Ge)の原子数を示す。また、括弧内の100-YとYは、それぞれ、TeとSbの原子数の合計(すなわち、括弧内の(Sb_xTe_{100-x})_{100-y})と、テルルとゲルマニウムの合計(すなわち、括弧内の(Sb_xTe_{100-x})_{100-y}(Te₅₀Ge₅₀)_y)の合計の原子数を示す。

本発明はかかる問題点を改善し、記録媒体の高性能化を図ることを目的とする。

図1は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図2は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図3は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図4は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図5は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図6は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図7は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図8は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図9は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図10は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図11は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図12は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図13は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図14は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図15は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図16は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図17は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図18は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図19は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図20は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図21は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図22は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図23は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図24は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図25は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図26は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図27は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図28は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図29は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図30は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図31は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図32は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図33は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図34は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図35は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図36は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図37は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図38は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図39は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図40は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図41は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図42は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図43は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図44は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図45は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図46は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図47は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

図48は、本発明の光記録媒体の構成を示す断面図である。

好ましい。

記録は、結晶状態の記録層をレーザ光照射により非晶化マークを形成して行なうことができる。また、記録速度が高くなる場合があるが、非晶状態の記録層にレーザ光を照射することによって、非晶質マークを結晶化するが、結晶化マークを非晶化して行なうことができる。

結晶状態の記録層にレーザ光を照射し、非晶化マークを形成して記録を行なう、前者の場合には、レーザ光照射により非晶化マークを結晶化して行なう方法が、記録速度を高くできること、記録層の劣化が起らないことから好ましい。

結晶状態の記録層に非晶化マークを形成して行なう場合には、記録層を予め、レーザ光などの光照射、あるいは、温度などにより加熱し、結晶化しておくことが好ましい。

[実施例]

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。
なお実施例中の特性は以下の方法で評価したのである。

- 12 -

大きくすることができなくなり、ビットサイズが大きくなるため記録密度を上げることが困難になる。基板はフレキシブルなものであっても良いし、リッドなものであっても良い。フレキシブルな基板は、テープ状、あるいはシート状で用いることができる。リッドな基板は、カード状、あるいは円形ディスク状で用いることができる。また必要に応じて、2枚の基板を用いてエアースタック構造、エアースタック構造、層構造、層構造などとするものである。

本発明の光記録媒体の記録に用いる光としては、レーザ光やストロボ光のごとき光であり、とりわけ、半導体レーザを用いることは、光量が小型でかつ消費電力が小さく、変調が容易であることから好ましい。

記録層および記録層は、スパッタ法、蒸気加熱法、電子ビーム加熱法およびイオンアブレーティング法などの真空中での薄膜形成法により形成することができる。特に、スパッタ法は、欠陥の少ない記録層、保護層を形成できることから

- 11 -

記録層の組成

形成した記録層の組成はICP発光分析(セイコー電子工業(株)製FTS-1100型)によって測定した。

また、記録再生時のキャリア対ノイズ比は、スペクトル・アナライザを用いて測定した。

実施例1

厚さ1.2mm、直径13cm、1.6μmピッチのスパイラル状のグルーブ付きポリカーボネイト製基板を毎分30回転させながら、スパッタ法により保護層と記録層を形成した。

まず、基板の上に100nmのSiO₂保護層を形成し、さらに真空中で5×10⁻⁸ Torrの条件下で、Te、SbおよびTe50Ge50合金を水晶振動子駆動計でモニターしながら、同調スパッタ法で、(Sb73Te27)77(Te50Ge50)23の元素組成比の厚さ90nmの記録層を形成した。さらにこの記録層の上に厚さ100nmのSiO₂保護層を形成し、本発明の光記録媒体を構成した。

この光記録媒体を線速度1.5m/秒で回転さ

- 13 -

的な組成が配る。記録再生時のノイズが著しく大きくなる。記録、消去の繰り返し回数が増える。加えて、記録信号のコントラストも低下し実用的ではない。一方、Xが70原子%以下の場合には、記録の消去に要する光の照射時間が長くなること、記録マークの熱安定性が低くなることなどの欠点が生じる。

また記録層に添加したTe50Ge50の組成成分は、前記のSb-Te合金に25±1の範囲で添加することが好ましく、これにより、結晶化による消去に要する時間を短縮し、非晶化され記録マークの高速消去が可能とする効果を有すると共に、記録マークの消去後の残留を低減する効果がある。さらに記録層の結晶化温度を高め、熱的安定性を改善する効果がある。Te50Ge50成分を含まない場合には、非晶化した記録マークの消去性が悪く、また再生時のコントラストも低いため、実用性がない。このTe50Ge50の原子%の合計Yが、25原子%より多い場合には、記録の消去に要する光の照射時間が長くなることと共

- 8 -

Ge、Ti、Zr、Teなどの金属元素が、耐熱性が高いこと、記録層の酸化を防止できるとから好ましい。

本発明に用いられる基板としては、プラスチック、ガラス、アルミニウムなど従来の記録媒体と同様なものでよい。収束光により基板側から記録することによってごみの影響を避ける目的からは、基板として透明材料を用いることが好ましい。上記のような材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネイト、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、ガラスが好ましい。さらに好ましくは、複屈折が小さいこと、形成が容易であることから、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネイト、エポキシ樹脂がよい。基板の厚さは、特に限定するものではないが、10ミクロン以上、5ミミル以下が実用的である。10ミクロン未満では基板側から収束光で記録する場合でもごみの影響を受けやすくなり、5ミミルを越える場合には、収束光で記録する場合、対物レンズの開口数を大

- 10 -

域内の(Te50Ge50)の合計の原子%を示す。原子%は式で示した全組成の原子数を100原子%としたときの各々の領域内の元素の原子数の合計の割合を%で示したものである。

上記組成範囲においては、およそ500nsec~40nsecの光パルスによって、結晶状態の記録層に非晶化マークを形成し消去を記録することができる。また、一旦形成した消去の非晶化マークを、およそ1000nsec~200nsecの光パルスにより結晶状態に復帰させ、記録を消去することができる。

本発明の記録層の主成分は一般式の範囲内に示した、Sbを主とするSb-Te合金である。このSb-Te合金は、Sb、Sb₂Te₃を合算したすべての組成が低く、非晶化による記録が容易である。

本発明の記録層に含まれるSbは、記録層の組成を示す一般式においてSbを示すX(原子%)が、75>X>70の範囲であることが好ましい。Xが75原子%以上の場合には、記録層に不可逆

- 7 -

に、記録速度が低下し、比較的低出力の安定な半導体レーザを利用できないため実用的でない。また、Yが1原子%未満の場合には、消去速度の向上、消去後の劣化が認められない。

記録の高速消去が可能であり、記録再生時の信号強度が大きく、良好なキャリア対ノイズ比の得られる良好な組成は、Xが75~70原子%であり、かつ、Yが10~25原子%である。

本発明の記録層は、厚さ10~1000nmとして基板に形成されている。特に光ディスクとして高い強度を得るためには、10nm以上50nm以下とすることが好ましく、さらに良好な記録再生時のキャリア対ノイズ比を得るためには、60nm~150nmとすることが好ましい。

また、本発明の記録層に限定して、保護層を積層してもよい。この場合には、記録時の記録層の劣化が起りにくく、記録の消去、書き換えの回数を改善することができる。前記の保護層としては、SiO₂などの無機物、ポリイミド樹脂などの有機物などが好ましい。特に、Si-

- 9 -

また、配線部分の非晶質マークは、通風オーブ
ン中でこの光照射条件を70℃に30分間加熱し
た後も安定に存在した。

実施例 2

実施例 1 の配線層を (Sb3Te27) 80 (Te50Se50)
200 組成の配線層とした後は、実施例 1 と同様
して光照射条件を製作した。この光照射条件の配
線、再生を、実施例 1 と同様の装置で行なうとこ
ろ、配線再生後の C/N 比は 40 dB であった。
また、この配線部分を熱処理 3 m/sec、レー
ザパワー 4.0 mW の条件でトラックあたり 1
回の照射により除去することが可能であった。消
去後の C/N 比は 10 dB であった。

比較例 1

実施例 1 において、配線層の組成を下記 (イ)
～ (ニ) に変更した以外は実施例 1 と同様にして
光照射条件をそれぞれ作製した。

- (イ) (Sb3Te50) 98 (Te50Se50) 2
- (ロ) (Sb40Te20) 98 (Te50Se50) 2
- (ハ) Sb40Te34

- 15 -

また、60℃、80%相対湿度中に20日間放置
した後も同様に異常は認められなかった。

【発明の効果】

本発明は光照射条件の配線層を Sb、Te およ
び Ge からなる特定の組成で構成したので、次の
ことを優れた効果を得るものである。

- (1) 配線に要するパワーが低く、配線の高速消
去が可能であり、かつ配線マークの熱的安定性の
高い光照射条件とすることができた。
- (2) 耐腐蝕性に優れた光照射条件とすることが
できた。

特許出願人 東レ株式会社

- (ニ) (Sb65Te35) 20 (Te50Se50) 80
- 組成 (イ) の光照射条件の場合には、配線非
晶化マークの除去に要する時間が長く、線速度 1.
5/sec で回転させた状態では、1 回の半導体
レーザ光照射では、除去が困難であった。

(ロ) の組成の場合には、非晶化マーク形成に
要する照射パワーが大きく、10 mW の半導体レ
ーザ光では、配線が困難であった。

(ハ) の組成の場合には、配線、消去が可能で
あるが、実施例 1 と同様の照射条件でテストした
ところ、C/N 比は 36 dB と低く実用的な水準
に達しなかった。また非晶質部分の結晶化温度も
実施例 1 に比べ約 10℃ 低く安定性も劣ってい
た。

(ニ) の組成の場合には、配線速度が低く 10
mW 以下の半導体レーザ光で配線が困難であつた。

実施例 3

実施例 1 の光照射条件を、室内通常環境に 6 か
月放置したのち、実施例 1 と同様に配線、再生、
消去を行なったが、特に劣化は認められなかった。

- 16 -